



TITLE:

ポリエチレングリコールによる木材の膨潤についての二, 三の知見

AUTHOR(S):

佐道, 健; 橋平, 誠

CITATION:

佐道, 健 ...[et al]. ポリエチレングリコールによる木材の膨潤についての二, 三の知見. 京都大学農学部演習林報告 1973, 45: 227-237

ISSUE DATE:

1973-12-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/191547>

RIGHT:

ポリエチレングリコールによる木材の膨潤 についての二、三の知見

佐 道 健・橋 平 誠

A Note on the Swelling of Wood with Polyethylene Glycols.

Takeshi SADOH and Makoto HASHIHIRA

目	次
要 旨.....	227
1. 緒 言.....	227
2. 実験材料.....	228
2.1 木材試料	
2.2 膨潤剤	
3. 膨潤の測定と評価.....	228
4. 実験方法および結果.....	229
4.1 PEG 水溶液による木材の膨潤 (実験 1)	
4.2 PEG 水溶液による木材の膨潤 と PEG の充填効果 (実験 2)	
4.3 単位 PEG 含有量当りの木材の 体積膨潤 (実験 3)	
4.4 PEG 飽和木材の膨潤率 (実験 4)	
5. 考 察.....	232
5.1 PEG 水溶液による木材の膨潤	
5.2 PEG による木材の膨潤—充填効果	
5.3 膨潤剤の単位量当りの木材の膨潤	
5.4 膨潤の異方性	
引用文献.....	236
Résumé	237

要 旨

木材のポリエチレングリコール (PEG) およびその水溶液による膨潤に関して、マカンバ材を用いて得られた二、三の実験結果について考察を加えた。

結果を要約すれば：

1. 木材は低分子量の PEG 水溶液中で、水による体積膨潤以上の膨潤を示す。最大膨潤を与える水溶液濃度は75~80%である。
2. 木材細胞壁が PEG で飽和したときの比膨潤率は、PEG の分子量200のとき1.14で、分子量の増大とともに減少し、PEG-20000 では0.30になる。
3. 単位体積の PEG 当りの木材の体積膨潤は、水による膨潤の場合の1.15~1.24倍であり、PEG は細胞壁中でかさ高い状態にあると思われる。
4. PEG およびその水溶液で膨潤した木材の横断面における膨潤の異方度は比膨潤率の増大とともに増大する。

1 緒 言

ポリエチレングリコール (PEG) で木材を膨潤させ、木材の寸法を膨潤状態に留める方法が、木材の寸法安定化処理として極めて有効な方法であることはよく知られている。このような実用

性と同時に、PEG で膨潤した木材の諸物性および木材-PEG 系にみられる諸現象は、木材の空隙構造、膨潤機構、その他の物性の解明についての有意義な情報を与えてくれる。

われわれは木材-PEG 系での、主として弾性および粘弾性挙動、および寸法安定化の機構¹⁻³⁾に関して検討を行ない、一連の報告をしてきた。その間、これと関連した木材の PEG およびその水溶液による膨潤についていくつかの測定を行なった。その中には未発表のいくつかの興味深いデータがあるので、多少の考察を加えて資料としてここに報告したい。

ここにあげられた結果は、上にも述べているように全体として系統的に行なわれたものでないから、断片的で、統一を欠いていることは認めざるをえない。しかし、これらの結果の中には木材の膨潤に関する興味深い知見があるので、ここに発表することとした。

本報告の実験 1～4 のうち、実験 1 および 2 は佐道が、実験 3 および 4 は橋平が主として行ない、これらの結果のとりまとめは佐道が行なった。

2 実験材料

2.1 木材試料

試料として用いた木材はマカンバ (*Betula maximowicziana* Regel) の心材で、2 個の異なるブロック、A および B から試片を調製した。この全乾比重は、試料 A が 0.60～0.67、試料 B が 0.68～0.70 で、前者は実験 1 および 2 に、後者は実験 3 および 4 に用いた。

木材試片はいずれも 30(R)×30(T)×5(L) mm の寸法で正しく 2 方マサに木取りした。試片の一方の木口面に、できるだけ正確に半径および接線方向が得られる位置に、辺に直角の標線を入れた。

2.2 膨潤剤

膨潤剤としては、いずれも試薬一級のエチレングリコール (EG, 分子量 62) および公称分子量 200, 400, 600, 1000, 1540, 2000, 4000, 6000 および 20000 のポリエチレングリコール (PEG) を用いた。PEG の分子量は測定していないが、種々の資料から、公称分子量の ±10% の範囲にあると思われる。各分子量の PEG を本報告中では PEG-200 (分子量 200)、PEG-600 (分子量 600) などと表わしてある。

これら膨潤剤の溶媒および比較のための膨潤剤として、脱イオン水を用いた。

3 膨潤の測定と評価

木材試片の寸法は、半径および接線方向の標線長、および標線の交点における試片厚さ（繊維方向）を 0.01 mm 精度のスクリーマイクロメータで測定し、全乾時の寸法を基準とした各方向の膨潤率 (β) および体積膨潤率 (β_V) をまず次式で求めた。

$$\beta = (l - l_0) / l_0 \quad (1)$$

$$\beta_V = (V - V_0) / V_0 \quad (2)$$

ここで l_0 , V_0 は全乾時における標線長および体積（3 方向の標線長の積）、また l , V は膨潤時におけるそれぞれの値である。

木材の膨潤率は樹種によって異なり、また試片間のばらつきがあるので、異なる膨潤剤によって木材を膨潤させたときの膨潤値の比較評価には、水で完全に膨潤したときの膨潤率を基準とし

た比膨潤を用いる方がよいように思われる。これは、木材の水中での膨潤率を1としたときの膨潤率で

$$\text{比膨潤率} = \beta / \beta_w \quad (3)$$

で表わされる。ここで β_w は同一試片について水中に浸漬したときの膨潤率である。本実験では膨潤率をすべて比膨潤率で表わすために、個々の試片についてあらかじめ水中に浸漬したときの膨潤率を測定しておき、その後に EG および PEG による膨潤を測定した。

本実験に用いられた木材試片の水中での平均膨潤率はつぎの通りであった。

試料 A : $\beta_T = 8.09\%$, $\beta_R = 6.44\%$

$\beta_V = 15.05\%$

試料 B : $\beta_T = 7.79\%$, $\beta_R = 5.88\%$

$\beta_V = 14.15\%$

ここで β_T および β_R はそれぞれ接線方向および半径方向の膨潤率である。

接線および半径方向の膨潤率から横断面における膨潤異方度 (β_T/β_R) を求めた。試料 A および B が水で膨潤したときの異方度は、それぞれ1.26および1.32であった。

4 実験方法および結果

4.1 PEG 水溶液による木材の膨潤 (実験1)

木材試料Aおよび PEG-400, -600, および -1000 を用いた。木材試片を 100~105°C で全乾し、ついで試片を密閉容器に入れて減圧後、水を注入した。常圧にもどしたのち室温で2昼夜放置し、飽水木材試片を得た。環流冷却器をとりつけた容器中に濃度約10%の PEG 水溶液を入れ、この中に飽水木材試片を浸漬し、PEG の木材中への拡散を容易にするため、昼間8時間は 80°C に溶液温度を上げ、3日間浸漬処理を継続した。この操作を順次高い濃度の PEG 水溶液を用いて行なった。純 PEG 中での浸漬も行なったが、このときは上述の操作を経てのち、100~105°C で水分を除去し、試片に PEG を飽和させた。さらに PEG-400 および -600 では、上述の操作を溶液濃度を下げる過程でも行ない。最終的には、流水で木材試片中の PEG を溶出させた。

この間、全乾時、飽水時および各濃度の PEG 水溶液中への浸漬操作の終りにおいて試片寸法を測定した。また、各時点での水溶液濃度を重量法で測定した。実験には、各分子量の PEG について4個の試片を用い、結果は4個の測定値の平均で示した。

PEG-400, -600 および -1000 の水溶液で木材を膨潤したときの、水溶液濃度と木材の体積膨潤の関係を図1に示す。

4.2 PEG 水溶液による木材の膨潤と PEG の充填効果 (実験2)

PEG 水溶液中での木材の膨潤と乾燥後の充填

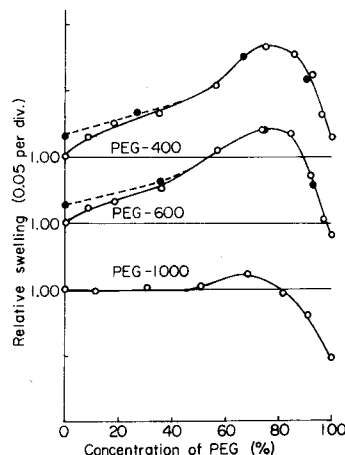


Fig. 1. Volumetric swelling of wood in aqueous solution of PEG, relative to swelling in water.
○ on concentration, ● on dilution

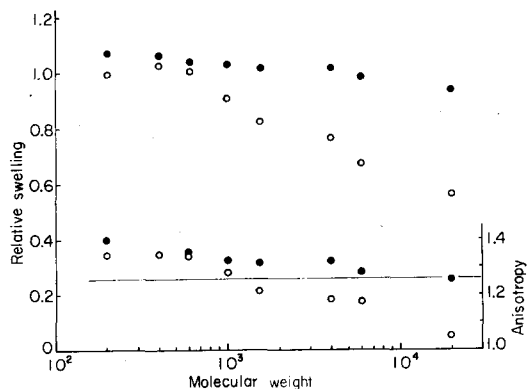


Fig. 2. Volumetric swelling of wood with PEG of various molecular weights and the 40% aqueous solution, relative to swelling in water, and the transverse swelling anisotropy.

○ swelling with PEG,
● swelling with solution

から70~80%の水溶液を用いることが望ましいと思われたが、高分子量の PEG では溶解性がいちじるしく低下し、実験上に困難を伴うので、40%水溶液を用いた。

寸法の測定は、最初の全乾時、飽水時、40% PEG 水溶液中での膨潤時、および PEG 処理後の全乾時（2回の全乾時について測定し、平均した）に行なった。実験には各分子量の PEG について3個の試片を用い、結果は3個の測定値の平均で示した。

結果を、各分子量の PEG の40%水溶液中および処理後の全乾時における木材試片の体積膨潤と用いた PEG の分子量の関係で図2に示す。この図には、40%水溶液中および処理後全乾時における木材の横断面における膨潤の異方向度もあわせて示してある。

4.3 単位 PEG 含有量当りの木材の体積膨潤（実験3）

木材試料Bを用いた。あらかじめ飽水した木材試片を、EG および分子量の異なる PEG の30%水溶液に室温で2週間浸漬したのち、2昼夜風乾し、ひきつづき 100~105°C で全乾した。ついで、この試片の細胞腔中に含まれている EG および PEG を除くために、ベンゼンによる抽出を行なった。抽出処理は、試片をベンゼンに浸漬し、1~2日毎にベンゼンを新しいものと取替え、10日間にわたって行なった。このあと48時間 100~105°C で試片を全乾した。ついでこの試片に、さきに処理に用いたと同じ分子量の PEG（または EG）の40%水溶液を減圧注入し、常圧にもどして 50°C で1週間この水溶液中に浸漬した。その後木材試片を溶液に浸漬したまま、40°C で4~6日間をかけて溶液を減圧濃縮した。この間に EG および PEG は木材細胞壁中に十分に拡散する。最後に、試片を24時間真空乾燥し、EG および PEG を飽和した木材試片を得た。この状態の試片は実験4に用いられるものである（4.4参照）。この膨潤剤で飽和した木材試片について、上述の方法で14日間にわたってベンゼンによる細胞腔中の EG および PEG の抽出処理を行ない、全乾した。EG および PEG-200 は加熱乾燥によって多少揮散するので、これらで処理したものは48時間の真空乾燥に代えた。

寸法の測定は、最初の全乾時、飽水時、およびベンゼンで抽出処理したあとの全乾時に行ない、重量の測定も飽水時を除いて行なった。

ベンゼンで細胞腔中の PEG を除去するこの方法の有効性は、佐道によってすでに報告されて

効果について、とくに PEG の分子量の影響をみるため、異なる分子量の PEG を用いて、水溶液濃度を同一にして比較実験を行なった。

木材試片Aを用い、まず実験1と同じ方法で全乾後、飽水木材試片を得た。この飽水試片を分子量 200から20000までの PEG の40%水溶液に浸漬し、ときどき浸漬に用いた溶液を新しいものに取替え、60°C で1週間浸漬を続けた。ついで試片を溶液中から取出し、1昼夜風乾したのち100~150°C で全乾した。その後、相対湿度86%（塩化カリウム飽和水溶液上）、温度 20°C で1週間吸湿させたのち、風乾を経てふたたび全乾した。

この実験において、実験1の結果（図1）

おり, EG および PEG が容易にベンゼンに溶解する限り, 細胞腔中のこれらの膨潤剤はほとんど完全に除去できると思われる。しかし, 細胞壁中の PEG の一部の溶出もまたまぬがれることはできない。

単位重量の膨潤剤当りの木材の体積膨潤量 $\Delta V/\Delta W'$ (cm^3/g) は

$$\frac{\Delta V}{\Delta W'} = \frac{\text{体積膨潤量} (\text{cm}^3)}{\text{膨潤剤の含有量} (\text{g})} \quad (4)$$

で計算した。ここで膨潤剤の含有量は細胞壁中に含まれるものだけである。比較のため, 無処理木材についての吸湿時の単位含水率当りの体積膨潤率を測定し, この値から水についての $\Delta V/\Delta W'$ を算出した。また, 膨潤剤の単位体積当りの膨潤量 $\Delta V/\Delta V'$ (cm^3/cm^3) は

$$\frac{\Delta V}{\Delta V'} = \frac{\Delta V}{\Delta W'} \times \rho \quad (5)$$

で求めた。ここで ρ は膨潤剤の常態における密度である。

結果は図 3 に膨潤剤 (水, EG および PEG) の分子量と $\Delta V/\Delta W'$ および $\Delta V/\Delta V'$ の関係で示してある。ここで $\Delta V/\Delta W'$ および $\Delta V/\Delta V'$ は 5 個の試片につき各 2 回の測定値の全平均で示してある。

4.4 PEG 飽和木材の膨潤率 (実験 4)

この実験は実験 3 の操作の過程における試片について測定を行なったものである (4.3 参照)。木材試片に EG および PEG の 40% 水溶液を減圧注入したのち, 常圧にもどし, 50°C で 1 週間溶液中に浸漬した。その後, 木材試片を浸漬した溶液を 40°C で 4~6 日間にわたって減圧濃縮した。このようにして木材細胞壁中に EG および PEG を拡散させ, 最後に試片を 24 時間乾燥し, EG および PEG で飽和した試片を得た。

寸法の測定は, 各分子量 5 個の試片について, 処理前全乾, 飽水, および EG および PEG で飽和したときに行ない, 結果は 5 個の測定値の平均で示した。

得られた結果を用いた膨潤剤 (水, EG および PEG) の分子量と飽和時の木材の比膨潤率の関係で図 4 に示す。同図にはまた, それぞれの膨潤試片の横断面における膨潤異方度を示してある。

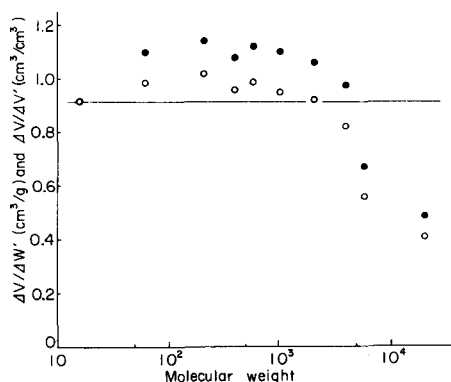


Fig. 3. Volumetric swelling (ΔV) of wood per unit weight ($\Delta W'$) and unit volume ($\Delta V'$) of water, EG and PEG of various molecular weights.

○ $\Delta V/\Delta W'$ ● $\Delta V/\Delta V'$

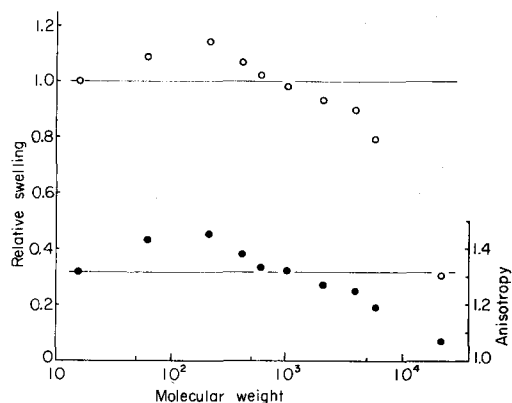


Fig. 4. Volumetric swelling of wood at saturation with water, EG and PEG of various molecular weights, relative to swelling in water, and the transverse swelling anisotropy.

○ swelling, ● anisotropy

5 考 察

5.1 PEG 水溶液による木材の膨潤

図 1 に示されている結果からも明らかなように、木材はこの範囲の分子量の PEG では 70~80% の水溶液中で最大の膨潤を示す。そのときの比膨潤率は PEG-400 では 1.09, PEG-600 では 1.07 に達し、PEG-1000 では僅かに 1.00 を越えた。これ以上の濃度では木材は収縮し、PEG で飽和したときの膨潤率は飽水時の値にほぼ等しい (PEG-400 および -600) か、5% 程度小さくなる。

濃縮過程と希釈過程を比較すれば、高濃度域では両者に差が認められなかったが、低濃度域では希釈過程の方が同一濃度に対してやや寸法が大きくなるように思われる。最後に PEG を流水で溶出したのちの寸法は、最初の飽水時の寸法よりやや大きかった。しかし、PEG 溶出後の全乾重量と処理前の全乾重量との比較から、PEG は完全に流水によって溶出したものと思われる。この結果は、PEG が細胞壁の内外に可逆的に拡散し、膨潤はおおむね外部の濃度によって決定されることを示すものである。

Stamm⁶⁾ は PEG 処理木材がある相対湿度のもとで最大寸法を示すことを報告している。たとえば、PEG-1000 を 34.5% 含有する Sitka spruce が相対湿度 0.65~0.80 の間で最大膨潤することを明らかにしている。佐道¹⁾もまた、PEG-600 水溶液に浸漬したヒノキ材およびブナ材を全乾する過程で一旦寸法の増大することを認めている。本実験の結果は、これらの現象を PEG 水溶液中の濃度と、これと平衡するときの木材の体積膨潤との関係で明らかにしたものである。

木材に最大膨潤を与える PEG-600 の水溶液濃度を、図 1 から 75~80% とすれば、佐道⁴⁾が PEG-600 について得た吸湿等温線からこの濃度の溶液と平衡する相対湿度は 73~68% となる。この範囲は上述の Stamm⁶⁾ によって報告された相対湿度範囲とはほぼ一致する。

PEG の濃厚水溶液中で木材が水および PEG 自体のいずれよりも大きく膨潤する現象と類似の現象が、水と他の膨潤剤との混合物(溶液)による木材の膨潤においてもみられることがある。たとえば水-アセトン、水-ジオキサン、水-メタノール、その他のいくつかの混合系で、ある混合比のときにいずれの純粋な膨潤剤でよりも大きい、極大の膨潤率を木材に与えることが知られている。

高分子ゲルの膨潤量は、このゲルを溶解させようとする溶媒(膨潤剤)の浸透力とこれに抵抗するゲルを構成するセグメントの弾性回復力の平衡によって定まることが知られている。また、木材の膨潤量を規定する膨潤剤の性質として、いくつかの物理化学的パラメータが報告されている。^{7), 8), 9), 10), 11), 12)}

上に述べたような混合物の木材に対する膨潤能力の大きいことに関して、Oberg と Hossfeld¹⁰⁾ および Bodig¹⁰⁾ は、木材の膨潤量が木材と膨潤剤の水素結合能力によって支配され、彼らによって報告されている系で純粋の化合物よりも混合物の方が水素結合能力が大きいことよとして

いる。¹³⁾ Stamm はこの現象をつぎのように明解に説明している。溶媒で飽和したゲルが溶液中に置かれると、溶質は濃度差と溶質に対するゲルの親和性にしたがってゲルに吸着された状態にある溶媒中に拡散する。ゲル内へ溶質が拡散するためには、ゲル中へ入った溶質の体積と同じ体積の溶媒の脱着と、その外部への拡散が起こるか、あるいはゲル中に入った溶質と同じ体積だけゲルが膨潤しなければならない。溶媒の必要量を脱着するに要する仕事はゲルの構造を拡げるに要する仕事よりも小さいときは、溶質と溶媒の置換がおこり、付加的な膨潤が起こらないで平衡に達する。いま、ゲルの溶媒に対する親和性と溶質濃度が共に高いときは、平衡に達するためにゲルから多量の吸着した溶媒を脱着させ、溶質と置換させる必要がある。溶質はこの過程の初期段階

だけゲル中の溶媒と置換するが、多量の溶媒との置換は困難になり、これに要する仕事はゲルの構造を広げるに要する仕事を越えるときは、溶媒の置換よりもむしろ付加的な膨潤が起ることになる。

本実験の PEG 水溶液の場合、(木材-水-PEG) 相と (水-PEG) 相の平衡に関しては、細胞壁中の木材：水：PEG の成分比を測定する手段がなく、PEG 水溶液の物理化学的性質に関するデータが得られていないので、定量的な考察は行なえない。ただ本実験の現象は、木材を膨潤させるための木材と PEG および水の親和力が何に基因するかの論議はあるとしても、Stamm の上述の説明によって解釈することができる。また、つぎに考察するように、PEG の分子量との関係についてもこの説明は適用できる。

分子量の異なる PEG の40%水溶液中での木材の比膨潤率は、図2に示されるように、PEG-200 のときに1.07で、分子量の増大とともに低下し、PEG-20000 の水溶液中では0.94になる。PEG 水溶液中での木材の体積膨潤が水中での膨潤を越えることは図1に示した結果からも明らかであるが、40%水溶液の場合は、分子量1540~3000で比膨潤率がほぼ1.00になり、これを越えると1.00以下に下がる。

この PEG の40%水溶液中での木材の膨潤率が PEG の分子量によって異なる現象、および図1に示された PEG-400、-600 および -1000 の間の曲線の差異、とくに極大における膨潤率の違いについては、PEG の分子量の差異による熱力学的平衡条件の相違が考えられるが、PEG 分子の寸法の違いから半透膜としての木材細胞壁界面を通じての PEG の拡散の分子量による相違が現われ、これにもとづいても説明することができる。

飽水木材を PEG の水溶液中に浸漬すると、PEG 分子が木材細胞壁中へ拡散するが、これには細胞壁中から溶液中への水分子の拡散をも伴う。PEG の分子量が高いときは、処理後乾燥時の充填効果の低いことからわかるように、細胞壁中への PEG 分子の拡散が制限されるため、細胞壁-溶液の界面を通じての水分子と PEG 分子の相互拡散において、細胞壁内部から溶液中への水分子拡散が卓越して起こり、脱水現象が現われ、木材は飽水状態よりも収縮した状態で平衡すると考えられる。これに対して、飽水木材を低分子量の PEG 水溶液に浸漬したときは、PEG と水の分子の拡散速度の差から最初に脱水現象が起こったとしても、長時間放置すれば外部溶液と平衡するまで PEG 分子が細胞壁中に拡散するので、飽水寸法より大きい寸法で平衡するものと思われる。

5.2 PEG による木材の膨潤——充填効果

木材を PEG の40%水溶液で処理したのちの乾燥時の膨潤率—充填効果—は、図2に示されるように、PEG-200、-400 および -600 の場合には比膨潤率がほぼ1.00であるが、分子量1000以上では分子量の増大とともに比膨潤率は低下する。とくに分子量1540以上での低下はいちじるしく、PEG-20000 では0.56となる。

また、これらの膨潤剤で飽和した木材の比膨潤率は、図4に示されるように、PEG-200 の場合に最大で1.14の値を示し、分子量600以下の PEG および EG で1.00以上、分子量1000以上で1.00以下となり、分子量20000の PEG では膨潤率は水での膨潤率の30%にすぎない。

図2と図4を比較した場合、試料が異なるので数値をそのまま比較することには無理があるが、40%水溶液に浸漬することによって、その後の乾燥時に飽和時の約85%以上の膨潤率が得られる。PEG-20000 で、40%水溶液で浸漬したのちの充填効果が PEG 飽和時のそれよりも大きいのは、高分子量の PEG の木材中への拡散には処理温度がいちじるしく影響するので、温度の影響によるのかもしれない。

木材中の膨潤状態での空隙、いわゆる一時毛管、の体積は、水での膨潤で認められているように細胞腔体積が一定であるならば、木材の体積膨潤量によって与えられる。図2および図4に示された結果は、木材中の膨潤状態での空隙体積の大部分が PEG-4000~6000 のような大きい分子で満たし得ることを示している。これより大きい分子量の PEG の入りうる空隙の量は急激に減少する。この結果は、Tarkow¹⁵⁾ らが木材細胞壁中へ浸漬しうる PEG の分子量の上限を3000としているに対して、やや大きい値であるが、木谷¹⁶⁾ らが膨潤木材への PEG の吸着測定から得た、6000以上の分子量の PEG が入り得る空隙量が急激に減少するという結果とは一致する。また、PEG-20000 においても0.30~0.56の比膨潤率を示すことは、木材中で膨潤時に相当大きい空隙が現われることを示唆するものである。Stamm¹⁴⁾ は、spruce 材を分子量58000の PEG の30%水溶液を用いて 90°C で処理したとき、77%の ASE を得ているが、この報告のように、分子量58000の PEG の相当量が細胞壁中に拡散できるのであるならば、膨潤状態の木材細胞壁中に存在する空隙量の大部分はさらに大きい寸法のものになる。

PEG は乾燥木材細胞壁中へはほとんど拡散せず、したがってそれ自体では木材をほとんど膨潤させないし、また木材を浸漬したときの発熱量(湿潤熱)も極めて小さい^{1,17)}。それにもかかわらず、あらかじめ水で膨潤した木材細胞壁中には拡散し、吸着水と置換し、乾燥後も細胞壁中にとどまって充填効果を示すことは、極めて興味ある現象である。¹⁸⁾

なお、これらの実験では浸漬処理によって木材試片中に含有される PEG の量については考察の対象にしなかった。PEG の含有量はその値がかなりばらつき、これが膨潤率のように外部の溶液濃度との平衡条件によって定まるのではなく、木材の空隙率、最初の飽水時において細胞腔中に残留する気泡の量によって影響を受けると考えたからである。実験2の場合の概略の値を示すならば、40%の水溶液で処理後に試片中に残留した PEG 量は、分子量400で約80%、600~4000で65~75%であるに対して、分子量200および6000で約55%、20000で約45%であった。PEG-200の残留量の低いのは、さきに述べたように一部が加熱乾燥によって揮散したものと思われる、また高分子量の PEG は、細胞壁中への拡散量の低下、および拡散通路において移動が制限されることによるものと思われる。

5.3 膨潤剤の単位量当りの木材の膨潤

本実験に用いた木材試片の単位吸湿量当りの体積膨潤は、図3に示すように、 $0.92 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、分子量2000以下の PEG による膨潤では、 $\Delta V/\Delta W'$ は吸湿による体積増加割合とほぼ等しい(PEG-2000)か、これより大きく、 $0.95 \sim 1.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ の値が得られている。PEG-6000 および -20000 では $\Delta V/\Delta W'$ の値がいちじるしく小さいが、これは、これらの分子量の PEG が常温でベンゼンにほとんど溶解しないので、細胞腔中の PEG がベンゼン処理によって溶出しにかったことによるものと思われる。したがって、ここでは PEG-6000 および -20000 については考察の対象にはしていない。

EG や PEG の密度が分子量とともに増大し、本実験の分子量の範囲で1.1~1.2であるので、 $\Delta V/\Delta W'$ は吸湿による体積増加割合に比較してかなり大きく、分子量62 (EG) から2000の範囲で吸湿による $\Delta V/\Delta W'$ の1.15~1.24倍である。

佐道³⁾ はヒノキ材とマカンバ材について、木材細胞壁中に単位重量の PEG-600 が含まれることによって増大する木材の体積が、吸湿時の単位吸湿量当りの体積増加に比較して大きいことを報告している。図3は、この現象が広い分子量範囲の PEG について認められることを示すものである。

この実験では木材の外部体積膨潤に注目しているので、実際には細胞腔の変形が測定値にどの

ように寄与しているかが不明である以上、上述の結果でただちに木材細胞壁中のそれぞれのみかけの比容積を比較することはできない。しかし、PEG による膨潤においても水での膨潤にみられるように細胞腔の体積が一定に保たれるならば、 $\Delta V/\Delta W'$ は細胞壁中の PEG の比容積を、また $\Delta V/\Delta V'$ はかさばりの程度を示すことになる。

木材中に吸着されている水は、いわゆる吸着圧縮の現象によってその比容積が約 0.90 になり、¹⁹⁾ 常態の水に比較して密度が高いとされている。本実験の結果は、水の場合は $\Delta V/\Delta W'$ が 0.92 で上述の値に近く、吸着圧縮を示している

と考えられるが、EG や PEG の場合には $\Delta V/\Delta V'$ が分子量 2000 以上で 1.00 以上となり、むしろ常態よりもかさ高く拡がっていることを示している。しかし、この原因については今の段階では明らかでない。

このような細胞壁中での PEG のみかけの密度が小さく、かさ高い状態で存在していることは、細胞壁を構成する分子セグメントの運動を容易にする自由体積の増加をもたらすので、木材の粘弾性的性質に影響をおよぼすものと考えられるが、この点に関しては別に報告した。

5.4 膨潤の異方性

木材を PEG およびその水溶液で膨潤させたとき、その横断面における膨潤異方度は比膨潤率の変化にはほぼ対応して変化する。図 4 で比膨潤率 1.00 付近の PEG-600 および -1000 では水で膨潤したときの異方度 1.32 にほぼ等しい値になるが、比膨潤率 1.14 の PEG-200 では異方度は 1.45 と大きく、比膨潤率 0.30 の PEG-20000 では 0.07 で、異方性が非常に少なくなる。

図 2 においても同様の傾向がみられる。ここでも膨潤の異方性は比膨潤率の変化に対応して変化し、この実験に用いられた試片の飽水での膨潤異方度 1.26 に対して、比膨潤率の大きい分子量 200~600 の PEG およびその水溶液での膨潤では 1.34~1.40 になる。一方、比膨潤率 0.56 の PEG-20000 では 1.05 で、異方性は少ない。

このように、PEG で膨潤した木材にみられる興味ある現象の一つは膨潤の異方性についてである。これは PEG の分子量による差異とも考えられるが、比膨潤率と膨潤異方度の関係を示した図 5 からわかるように、膨潤異方度は比膨潤率とともに変化する事がわかる。

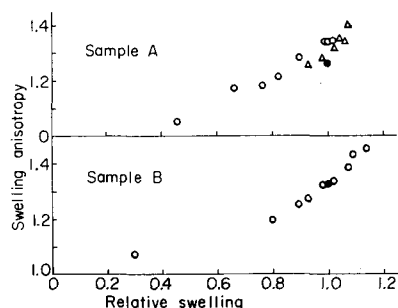


Fig. 5. Relationship between transverse swelling anisotropy and relative swelling of wood swollen with PEG of various molecular weights and the 40% aqueous solution.

● water, ○ PEG, △ solution

Table 1. Swelling anisotropy of wood swollen with formamide and amines in the transverse directions. Calculated from data by Sadoh et al.²⁰⁾

	Makanba		Hinoki	
	Rel. swelling	β_T/β_R	Rel. swelling	β_T/β_R
Water	1.00	1.36	1.00	2.60
Formamide	1.23	1.74	1.16	3.13
n-Butylamine	1.44	2.04	1.40	4.39
Ethylenediamine	1.49	2.01	1.46	3.91

このように膨潤率が増大することによって膨潤異方度が大きくなる現象は、他の膨潤剤についても認められる。佐道ら²⁰⁾によって報告されたヒノキ材およびマカンバ材の n-ブチルアミン、エチレンジアミンおよびホルムアミドによる膨潤の測定結果から計算した膨潤の異方度は表 1 に示す通りで、比膨潤率が大きい場合、木材の横断面における膨潤異方度はいちじるしく大きい。

Keylwerth²¹⁾ は、木材が吸湿によって膨潤するとき含水率の増加、したがって膨潤率の増大、にともなう異方性がわずかに増大することを報告している。しかし、木材の膨潤異方性についての研究が多く行なわれているにもかかわらず、異方度が吸湿の過程で、すなわち膨潤量によって、どのように変化するかについては未だ厳密な検証がなされていないようである。

引用文献

- 1) Sadoh, T.: The dimensional changes of wood during polyethylene glycol treatment and some elastic properties of the treated wood., *Mokuzai Gakkaishi*, **13**, 41, (1967)
- 2) Sadoh, T. and H. Urakami: Rheological properties of wood treated with polyethylene glycol. I. Comparison between the rheological properties of PEG-treated wood and of water-sorbed wood., *Mokuzai Gakkaishi*, **13**, 323, (1967)
- 3) Sadoh, T. and H. Urakami: Rheological properties of wood treated with polyethylene glycol. II. Effect of moisture content and moisture content change., *Mokuzai Gakkaishi*, **13**, 327, (1967)
- 4) Sadoh, T.: Mechanism of dimensional stabilization of wood by polyethylene glycol treatment., *Mokuzai Gakkaishi*, **14**, 353, (1968)
- 5) Sadoh, T. and M. Ohgoshi: Viscoelastic properties of wood in swelling system. II. Viscoelastic properties of wood swollen with ethylene glycol and polyethylene glycols., *Mokuzai Gakkaishi*, (投稿中)
- 6) Stamm, A. J.: Dimensional stabilization of wood with Carbowaxes., *For. Prod. J.*, **6**, 201, (1956)
- 7) Stamm, A. J.: *Wood and Cellulose Science*, Ronald Press, p. 249, (1964)
- 8) Oberg, J. C. and R. Hossfeld: Hydrogen bonding and swelling of wood in the dioxane-water system., *For. Prod. J.*, **10**, 369, (1960)
- 9) 長沢長八郎, 白石信夫, 中神照太: 木材と溶媒の相互作用 (第 1 報) 木材の膨潤と溶媒置換, *木材学会誌*, **18**, 175, (1972)
- 10) Bodig, J.: Transverse mechanical properties of Douglas-fir treated with organic liquids. I. Dimensional change., *Holzforsch.*, **22**, 44, (1968)
- 11) Nielsen, L. E.: *Mechanical Properties of Polymers.*, Reinhold Pub. Corp., p. 60, (1962)
- 12) 白石信夫: 木材と溶媒の相互作用, *木材工業*, **4**, 180, 233, (1972)
- 13) Stamm, A. J.: *Wood and Cellulose Science.*, Ronald Press, p. 252, (1964)
- 14) Stamm, A. J.: Factors affecting the bulking and dimensional stabilization of wood with polyethylene glycols., *For. Prod. J.*, **14**, 403, (1964)
- 15) Tarkow, H., W. C. Feist and C. F. Southerland: Interaction of wood with polymeric materials. Penetration versus molecular size., *For. Prod. J.* **16**(10), 61, (1966)
- 16) 木谷良明, 大沢純二, 中戸莞二: 膨潤木材へのポリエチレングリコール吸着における分子量依存性, *木材学会誌*, **16**, 326, (1970)
- 17) Schneider, A.: Beiträge zur Dimensionsstabilisierung des Holzes mit Polyäthylenglykol. I. Grundlegende Untersuchungen zur Dimensionsstabilisierung des Holzes mit Polyäthylenglykol., *Holz a. Roh- u. Werkst.*, **27**, 209, (1969)
- 18) 梶田 熙, 椋代純輔, 矢田茂樹: 木材-グリコール系の湿潤熱, 第 21 回日本木材学会大会研究発表要旨, (1971)
- 19) Stamm, A. J.: Calculation of the void volume in wood., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1280, (1938)
- 20) 佐道 健, 山口栄一: アミン類による木材の膨潤と剛性の変化, *京大演習林報告*, no. 40, 276, (1968)
- 21) Keylwerth, R.: Untersuchungen über freie und behinderte Quellung von Holz., I. Freie Quellung., *Holz a. Roh- u. Werkst.*, **20**, 252, (1962)

Résumé

Some experimental results on the volumetric swelling of Makanba wood (*Betula maximowicziana* Regel) with polyethylene glycols (PEG) of various molecular weights and their aqueous solutions are described.

The results obtained are summarized as follows:

1. The swelling of wood in aqueous solutions of PEG of low molecular weights exceeded the swelling in water. The concentration at which the maximum swelling developed was between 75 and 80%.
2. The relative swelling of wood on saturation with PEG was 1.14 for PEG-200 and decreased as the molecular weight of PEG increased.
3. The volumetric swelling of wood per unit volume of PEG was 1.15 to 1.24 times that of water.
4. The swelling anisotropy of wood in the transverse direction increased with increasing the relative swelling when the wood was swollen with PEG and their aqueous solutions.